

PAT-NO: JP02001312090A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001312090 A

TITLE: TWO-COMPONENT DEVELOPER, METHOD FOR MANUFACTURING THE
SAME AND METHOD FOR FORMING IMAGE

PUBN-DATE: November 9, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONDO, FUMIO	N/A
IWAMOTO, YASUTAKA	N/A
KATO, MITSUTERU	N/A
KURODA, NOBORU	N/A
NAKAMURA, YASUSHI	N/A
ITO, RYOICHI	N/A
UEHARA, KENICHI	N/A
SUGIYAMA, SACHIHIRO	N/A
MIYAMOTO, SATOSHI	N/A
UCHINOKURA, OSAMU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2000133951

APPL-DATE: May 2, 2000

INT-CL (IPC): G03G009/08, G03G009/09 , G03G009/087 , G03G009/113

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a two-component developer having a long life, generating no toner aggregates or causing no image defect such as so-called spots or white voids.

SOLUTION: In the two-component developer comprising a toner and a magnetic carrier, the distribution of the particle size of the toner shows the following characteristics. (1) The weight average particle size ranges from 6.0 to 11.5 μm , (2) particles having $\leq 5 \mu\text{m}$ particle size are included by $\leq 15\%$ in number, (3) toner particles having twice or larger diameter than the weight

average particle size are included by ± 5 wt.%, and (4) the number average particle diameters D25 and D75 representing 25% and 75% cumulative number distribution, respectively, satisfies the relation of $0.60 \leq D25/D75 \leq 0.85$. When the toner is sifted through a 500-mesh sieve, the circularity of the toner remaining on the mesh ranges from 0.93 to 0.97. Moreover, when 100 g of the toner is sifted through a 500-mesh sieve, the weight of the residue is ≤ 10 mg.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-312090
(P2001-312090A)

(43)公開日 平成13年11月9日(2001.11.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
	3 7 4		3 7 4
	3 7 5		3 7 5
9/09			3 6 1
9/087			3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-133951(P2000-133951)

(22)出願日 平成12年5月2日(2000.5.2)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 近藤 富美雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 岩本 康敬

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二成分現像剤、その製造方法及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 高寿命であり、かつトナー凝集物が発生せず、更にはホタル、白抜けと呼ばれる画像欠陥のない二成分現像剤を提供する。

【解決手段】 トナーと磁性キャリアからなる二成分現像剤において、該トナーの粒径分布が、①重量平均粒径が6.0～11.5μm、②5μm以下のトナー粒子が15個数%以下、③重量平均粒径の2倍径以上のトナー粒子が5重量%以下、④累積個数分布が25%と75%となる個数平均粒子径D25とD75の関係が0.60≤D25/D75≤0.85の範囲であり、かつ該トナーを500メッシュで篩った後のメッシュ上残留物の円形度が0.93～0.97の範囲であり、更には該トナー100gを500メッシュで篩った後の残留物重量が10mg以下であることを特徴とする二成分現像剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナーと磁性キャリアからなる二成分現像剤において、該トナーの粒径分布が、①重量平均粒径が6.0～11.5 μm 、②5 μm 以下のトナー粒子が15個数%以下、③重量平均粒径の2倍径以上のトナー粒子が5重量%以下、④累積個数分布が25%と75%となる個数平均粒子径D25とD75の関係が0.60 \leq D25/D75 \leq 0.85の範囲であり、かつ該トナーを500メッシュで篩った後のメッシュ上残留物の円形度が0.93～0.97の範囲であり、更には該トナー100gを500メッシュで篩った後の残留物重量が10mg以下であることを特徴とする二成分現像剤。

【請求項2】 該磁性キャリアが少なくともシリコン樹脂とカーボンブラックを主成分としたコート層からなり、かつ該キャリアの平均粒径が35～80 μm であることを特徴とする請求項1に記載の二成分現像剤。

【請求項3】 該磁性キャリアが少なくともシリコン樹脂を主成分としたコート層からなり、かつ該キャリアの平均粒径が35～80 μm であることを特徴とする請求項1に記載の二成分現像剤。

【請求項4】 該トナーに流動性付与剤が含まれることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【請求項5】 該トナーに含まれる流動性付与剤が平均粒径0.05 μm 以下の疎水性シリカ微粒子と平均粒径0.05 μm 以下の疎水性酸化チタン微粒子であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の二成分現像剤。

【請求項6】 請求項1、2又は5に記載の二成分現像剤を使用して画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 該トナーに含まれる流動性付与剤が平均粒径0.05 μm 以下の疎水性シリカ微粒子と平均粒径0.05 μm 以下の疎水性酸化チタン微粒子である二成分現像剤を使用することを特徴とする請求項6に記載の画像形成方法。

【請求項8】 請求項1、3又は5に記載の二成分現像剤をブラック現像剤、イエロー現像剤、マゼンタ現像剤及びシアン現像剤として使用して画像形成を行うことを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【請求項9】 該トナーに含れる流動性付与剤が平均粒径0.05 μm 以下の疎水性シリカ微粒子と平均粒径0.05 μm 以下の疎水性酸化チタン微粒子である二成分現像剤を使用することを特徴とする請求項8に記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項10】 ブラック現像剤が少なくともシリコン樹脂とカーボンブラックを主成分としたコート層からなり、かつ該キャリアの平均粒径が35～80 μm である二成分現像剤であることを特徴とする請求項8又は9に記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項11】 請求項4又は5に記載の二成分現像剤の製造する方法において、攪拌羽根を使用して流動性付与剤をトナーに混合し、かつその混合条件が下記式を満足することを特徴とする二成分現像剤の製造方法。

$$50 \leq (V \cdot T) / M \leq 200$$

V (m/sec) : 攪拌羽根周速、T (sec) : 攪拌混合時間、M (kg) : 攪拌混合を行なうトナー重量

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真や静電記録の分野における二成分現像剤、その製造方法、及びそれを用いる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電潜像担持体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などにトナーを転写した後、加熱あるいは溶剤蒸気などにより定着し、コピー画像或いはプリント画像を得るものである。感光体などの静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する手段としては、液体現像剤を用いる方法（湿式現像法）と、結着樹脂中に着色剤を分散させたトナー或いはこのトナーをキャリアと混合した一成分型または二成分型乾式現像剤を用いる方法（乾式現像法）とがある。これらの方法にはそれぞれ長所・短所があるが、現在では乾式現像法が多く利用されている。

【0003】これらの方法の中で二成分現像方法は、一成分現像方法に比べて、比較的、高速化・高寿命化が可能であることから、中速から高速の複写機やプリンターを中心に広く普及している。

【0004】近年では、複写或いはプリント画像のより高精細化・高解像度が強く望まれている。こうした高精細・高解像度の画像を得るために、特開平1-112253号公報、特開平2-284158号公報、特開平7-295283号公報では、平均粒径が小さく、かつ5 μm 以下のトナー粒子含有量及びその分布を規定した現像剤が提案されている。ここでは、5 μm 以下のトナー粒子は高精細・高解像度の画像を形成するための必須成分であり、この粒径のトナーが潜像の現像時に円滑に供給される場合、潜像に忠実な、即ち、潜像からはみ出すことのない再現性に優れた画像が得られるとしている。また、一方で、エッジ部に比べて画像中央部の濃度が薄くなるエッジ効果現象は、5 μm 以下のトナー粒子程、顕著に現れるが、これに対しては5 μm 以上の中間粒径のトナー粒子の個数%を規定することで、この問題を解決できるとしている。

【0005】しかしながら、小粒径のトナーほど高精細・高解像度の画像を形成するには有利ではあるが、代表例として図1、図2に示すように、5 μm 以下のトナー粒子を17個数%含有する場合では、体積%としては

わずか3体積%を占めるにすぎない。この程度の量で、 $5\mu\text{m}$ 以下の小粒径トナーが潜像上の周囲部分に選択的にのりということは、極めて考えにくい。一方、図3、図4に代表例として示すように、 $5\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を60個数%と多量に含有する場合は、トナーが過剰帯電するため、トナーは現像されにくくなる。結果、画像濃度は著しく低下する。また、トナーが現像されにくいと、キャリア表面にトナーが蓄積するため、スペントと呼ばれる現象が生じ、現像剤の寿命を著しく損なっている。

【0006】このようなスペントを防止するため、従来より、キャリア表面に種々の樹脂を被覆する方法が提案されている。例えば、スチレン-メタクリレート共重合体、スチレン重合体などの樹脂で被覆されたキャリアは、帯電特性には優れているが、表面の臨界表面張力が比較的高いため、現像剤としての寿命はそれほど長くない。

【0007】また、四フッ化エチレン共重合体を被覆したキャリアは表面張力が低いため、トナーのスペント化は起きにくい。四フッ化エチレン共重合体が摩擦帯電系列において、最も負側に位置していることから、トナーを負極性に帯電しようとする場合には用いることができない。

【0008】また、低表面張力を持つものとして、シリコン樹脂含有の被覆層でコートしたキャリアが提案されている。例えば、不飽和シリコン樹脂とオルガノシリコン、シラノールなどをスチレン-アクリル樹脂と混合してキャリア表面を被覆したもの（米国特許第3562533号明細書）、ポリフェニレン樹脂とオルガノシリコン-ターポリマー樹脂とで表面を被覆されたキャリア（米国特許第3847127号明細書）：スチレン-アクリレート-メタクリレート樹脂と、オルガノシラン、シラノール、シロキサンなどで表面を被覆されたキャリア（米国特許第3627522号明細書）：シリコン樹脂で表面を被覆されたキャリア（特開昭55-127567号公報）；及び樹脂変性シリコン樹脂で表面を被覆されたキャリア（特開昭55-157751号公報）などが挙げられる。

【0009】シリコン樹脂被覆キャリアにすることによって、耐スペント性は向上するが、 $5\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が多い場合には、昨今の高寿命化の要求を十分に満足しているとは言えない。

【0010】 $5\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を少なく規定したものとしては、特開平4-124682号公報、特開平10-91000号公報で、一成分現像方式について提案されているが、画像の品質を決定付ける大部分のトナー粒子が存在する範囲の粒径分布については記載されていない。また、その効果も一成分現像方式に限定されたものとなっている。また、昨今では、パソコンの低価格化と高性能化に伴い、比較的容易にカラー画像を利用

できるようになり、カラー画像が急速に普及している。カラー画像は黑白画像と比較して、ベタ画像が圧倒的に多く、これにより、黑白画像では大きな問題とはならないホタルや白抜けと呼ばれる画像欠陥が、カラー画像では致命的な問題となっている。このホタルや白抜けと呼ばれる画像欠陥は、トナー中に凝集物が存在すると凝集物は他の正常なトナーと同様に現像されるが、転写工程、定着工程を経る間に転写不良或いは定着不良を起こし、凝集物が現像された部分だけ、画像上、点状或いは線状の白抜けとなる現象である。この画像欠陥に対しては、以下のような方法が提案されている。

【0011】例えば、特開平9-96923号公報では、少なくとも2種類の疎水性金属酸化物微粒子を添加混合する際に使用する回転羽根式混合機の羽根形状を規定する方法が提案されているが、トナー凝集物発生は羽根形状に依存するものではなく、画像欠陥の改善効果は期待できない。特開平9-160282号公報では、体積平均粒径 $5\sim 50\text{nm}$ の無機粒子を添加混合し、かつ鉄粉との摩擦帯電量を規定して有機粒子を固定化する方法が提案されているが、流動性付与の効果は十分なレベルではなく、固定化工程と外添剤混合工程とが区別されているために生産性低下が懸念される。また、本公報では混合方法（羽根周速、混合時間）については規定されているが、混合時のトナー重量は考慮されていないこと、更には規定値 $V\cdot T$ が $4000\sim 8000$ の範囲ではトナー凝集物が発生してしまうことなどから、本方法ではトナー凝集物発生を抑制することは不十分である。特開平7-230185号公報では、トナー粒子のみを混合処理した後に、該トナー粒子と流動化剤とを混合処理する方法が提案されているが、トナーのみを混合処理してもトナー凝集性には依存せず、画像欠陥を抑制することはできない。特開平4-204660号公報では、トナー粒子の粒度分布変動係数、シリカ微粒子添加量及び150メッシュ篩残分を規定する方法が提案されているが、150メッシュ（目開き $105\mu\text{m}$ ）ではホタルの原因である凝集物、粗大粒子を完全に除去できないことから、150メッシュ篩での残量を規定しても品質改善効果は得られない。

【0012】また、流動性付与剤の平均粒径、添加量を規定する方法も多数提案されている。例えば、特開平2-43654号公報では、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 以下のシリカ微粉末と平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上のチタニア粒子を添加する方法が提案されているが、チタニア粒子を添加することは環境安定性、画像濃度安定化には効果が有るものの、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の流動性付与剤を使用した場合、現像機中でトナーから脱離してしまい、ホタルなどの画像品質を損なう原因となる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするもので、

(1) 本発明の第一の目的は、高寿命であり、かつトナー凝集物が発生せず、更にはホタル、白抜けと呼ばれる画像欠陥のない二成分現像剤を提供することにある。

(2) 本発明の第二の目的は、更なる高寿命化が可能な二成分現像剤を提供することにある。

(3) 本発明の第三の目的は、環境安定性・画像濃度安定性に優れた二成分現像剤を提供することにある。

(4) 本発明の第四の目的は、上記二成分現像剤を有する画像形成方法を提供することにある。

(5) 本発明の第五の目的は、上記二成分現像剤を有するフルカラー画像形成方法を提供することにある。

(6) 本発明の第六の目的は、上記二成分現像剤の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らの検討によれば、二成分現像方式において、先述の目的を達成するためには、トナーの粒径分布が、①重量平均粒径が $6.0 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 、② $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が15個数%以下、③重量平均粒径の2倍径以上のトナー粒子が5体積%以下、④個数平均粒子径 D_{25} と D_{75} の関係が $0.60 \leq D_{25}/D_{75} \leq 0.85$ の範囲であり、かつ該トナーを500メッシュで篩った後のメッシュ上残留物の円形度が $0.93 \sim 0.97$ の範囲であり、更には該トナー100gを500メッシュで篩った後の残留物重量が10mg以下であることが重要であることを見出した。

【0015】 $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が15個数%以下であると、相対的に平均粒径が大きくなる分、高解像には不利にはなるが、トナーの過剰帯電や流動性の悪化が防止でき、現像不良によるキャリアへのトナー蓄積が防止できるため、現像剤寿命は向上した。 $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子は全粒子数の15個数%以下であることが良く、さらに好ましくは12個数%以下が良い。

【0016】また、本発明者らによれば、高精細、高解像度を得るためには、個数平均粒子径 D_{25} と D_{75} の関係が最も量要であり、それには適正な範囲があることを見出した。 D_{25}/D_{75} が、 ≤ 0.60 では粒度分布がブロードになり、トナー粒子一つ一つの挙動が均一でなくなるため、選択的なトナーの消費や帯電量の異なるトナーが増大し、画像を悪化させる。また、 ≥ 0.85 ではシャープな粒度分布となり、高解像度の画像形成には有利にはなるが、従来の乾式粉碎分級による製造方法では生産性が極端に低下するため実用的ではない。個数平均粒子径 D_{25} と D_{75} の関係は、 $0.60 \leq D_{25}/D_{75} \leq 0.85$ であることが良い。 $0.60 \leq D_{25}/D_{75} \leq 0.85$ であれば、高精細、高解像度の画像を安定して形成できる。好ましくは $0.70 \leq D_{25}/D_{75} \leq 0.85$ が良い。

【0017】また、本発明者らによれば、重量平均粒径の2倍径以上のトナー粒子は5体積%以下であることが

望ましく、好ましくは3体積%以下であることが明らかとなった。 $5 \text{体積}\%$ を超えると細線再現性が著しく劣る傾向にあった。また、トナーの重量平均粒径は $6.0 \sim 11.5 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $7.5 \sim 10.5 \mu\text{m}$ である。重量平均粒径 $6.0 \mu\text{m}$ 未満では、長期間の使用でのトナー飛散による機内の汚れ、低温環境下での画像濃度低下等の問題が生じやすい。また、重量平均粒径が $11.5 \mu\text{m}$ を超える場合では、 $100 \mu\text{m}$ 以下の微小スポットの解像度が充分でなく非画像部への飛び散りも多く画像品質が劣る傾向にあった。

【0018】また、本発明者らによれば、トナーを500メッシュで篩った後のメッシュ上残留物の円形度及びトナー100g中の残留物重量については、以下の知見が得られた。一般的には、流動性付与剤を添加混合した後には、金網などで異物を除去する工程が設けられているため、トナー中にはトナー凝集物や粗大粒子が存在しないと考えられている。しかしながら、凝集物の中には、金網を通過するものがあることが明らかとなった。この凝集物は、金網通過時には、一時的に凝集を解き、通過後に再び凝集していた。凝集を防止するには、流動性付与剤の添加量を増やす方法が考えられるが、この場合、感光体ドラムの表面膜削れの増加やメダカと呼ばれる画像欠陥等の副作用があるため、有効な方法であるとは言えない。

【0019】本発明者らが鋭意研究したところによれば、ホタル、白抜けが発生するトナーを500メッシュ（目開き $25 \mu\text{m}$ ）で篩い、メッシュ上残留物の円形度を測定したところ、円形度が非常に高いことが明らかになった（図7、図8）。そこで、本発明者らは流動性付与剤をトナーに外添混合する回転羽根式混合機に着目した。羽根回転数が高すぎる場合、混合機内部の発熱によりトナー表面が熔融し、球形化現象や流動性付与剤のトナー粒子中への埋没が起こっていた。特に、カラートナーの場合、混合機内部での球形化現象は、通常の黑白画像で使用されるトナーに比べて、より顕著であった。これは、イエロー、マゼンタ、シアンの基本色を重ね合わせて色調を再現させているため、使用される結着樹脂は低分子量成分を多く含む低軟化タイプものを採用せざるを得ないことに起因している。

【0020】ホタル、白抜けなどの画像欠陥を防止するためには、トナーを500メッシュで篩った後のメッシュ上残留物の円形度が $0.93 \sim 0.97$ の範囲であり、かつ該トナー100gを500メッシュで篩った後のメッシュ上残留物重量が10mg以下であることが重要であった。また、本発明で用いられる粒度分布のトナーを用いることにより、その効果は飛躍的に向上した。本発明で用いられる円形度は、種々の方法で測定可能であるが、本発明においては東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置FPA-1000を使用して求めた。メッシュ上残留物の円形度は、凝集物を1%食塩水の電解液に

希釈して測定を行った。

【0021】流動性付与剤の混合方法としては、流動性付与剤を混合時の攪拌羽根周速を V (m/sec)、攪拌混合時間を T (sec)、攪拌混合を行うトナー重量を M (kg)としたときに、 $50 \leq (V \cdot T) / M \leq 200$ を満足する条件で流動性付与剤との攪拌混合を行うことによって、画像欠陥に対する品質改善効果は顕著であった。

【0022】また、本発明の二成分現像剤は上記記載のトナーとシリコーン樹脂とカーボンブラックを主成分としたコート層からなる平均粒径 $35 \sim 80 \mu\text{m}$ の磁性キャリアと組合せることが好ましい。これにより、剤寿命は飛躍的に向上した。

【0023】また、本発明のイエロー、マゼンタ、シアン用二成分現像剤は上記記載のトナーとシリコーン樹脂を主成分としたコート層からなる平均粒径 $35 \sim 80 \mu\text{m}$ の磁性キャリアと組合せることが好ましい。これにより、寿命は飛躍的に向上した。

【0024】本発明で用いられるキャリアの平均粒径は、種々の方法で測定可能であるが、本発明においては通常の篩分けによる方法や光学顕微鏡から得られる画像からランダムに抽出した200～400個を、画像処理解析装置により解析する方法を用いることができる。

【0025】本発明で用いられるトナー粒度分布は、種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行なった。即ち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製した。測定法としては、前記電解水溶液10～15ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加え、超音波分散器で約1～3分分散処理を行う。別のビーカーに電解水溶液100～200mlを入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして100 μm アパーチャーを用いて個数を基準として2～40 μm の粒子の粒度分布を測定し、2～40 μm の粒子の体積分布と個数分布を算出し、体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径（D4：各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする）を求めた。

【0026】本発明で用いられる流動性付与剤としては、Si、Ti、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、In、Ga、Ni、Mn、W、Fe、Co、Zn、Cr、Mo、Cu、Ag、V、Zr等の酸化物や複合酸化物が挙げられ、これらを1種或いは2種以上組合せて用いられる。これらのうち、二酸化珪素（シリカ）、二酸化チ

タン（チタニア）、アルミナの微粒子が好適に用いられる。また、これらのうち、1次粒子径は0.1 μm 以下のものが好ましい。

【0027】さらに、疎水化処理剤等により表面改質処理することが有効である。疎水化処理剤の代表例としては以下のものが挙げられる。ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルジクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 p -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、クロルメチルトリクロロシラン、 p -クロロフェニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ノニルトリクロロシラン、（4- t -ブチルフェニル）-トリクロロシラン、（4- t -ブチルフェニル）-トリクロロシラン、ジベンジル-ジクロロシラン、ジヘキシル-ジクロロシラン、ジオクチル-ジクロロシラン、ジノニル-ジクロロシラン、ジデシル-ジクロロシラン、ジドデシル-ジクロロシラン、ジヘキサデシル-ジクロロシラン、（4- t -ブチルフェニル）-オクチル-ジクロロシラン、ジオクチル-ジクロロシラン、ジデセニル-ジクロロシラン、ジノネニル-ジクロロシラン、ジ-2-エチルヘキシル-ジクロロシラン、ジ-3, 3-ジメチルペンチル-ジクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリデシルクロロシラン、ジオクチル-メチルクロロシラン、オクチル-ジメチルクロロシラン、（4- t -ブチルフェニル）-ジエチルクロロシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等。この他チタネート系カップリング剤-アルミニウム系カップリング剤も使用可能である。

【0028】これら流動性付与剤の内、平均粒径0.05 μm 以下の疎水性シリカ微粒子と平均粒径0.05 μm 以下の疎水性酸化チタン微粒子とを併用することが、環境安定性・画像濃度安定性には最も効果が高かった。本発明に用いられる流動性付与剤は、トナーに対して0.1～2重量%使用されるのが好ましい。0.1重量%未満では、トナー凝集を改善する効果が乏しくなり、2重量%を超える場合は、細線間のトナー飛び散り、機内の汚染、感光体の傷や摩耗等の問題が生じやすい傾向がある。本発明におけるキーポイントは、添加量が少量

でも所定の流動性を確保でき、長期間、多数枚数の複写、プリントにおいても高解像度の画質を維持できることにあり、この効果は5 μ m以下のトナー量を多くして、流動性付与剤を多量に添加した場合より、明らかに効果的であった。

【0029】また、本発明の現像剤には、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；あるいは酸化セリウム粉末、炭化珪素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤；また、逆極性の白色微粒子、及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0030】本発明のトナー用結着樹脂としては従来公知のものを広く使用することができる。本発明で使用される結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、クマロインデン樹脂、シリコーン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが挙げられ、これらは単独で或いは混合して使用される。特に、スチレン系共重合体及びポリエステル樹脂が現像特性、定着性等の面で好ましい。

【0031】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸

ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類が挙げられ、これらのビニル単量体が単独でもしくは2種以上用いられる。

【0032】ポリエステル樹脂はアルコール成分と酸成分を原材料に公知の合成方法で製造することができる。アルコール成分としては、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオールなどのジオール類、1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノール類、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した二価のアルコール単位体、その他の二価のアルコール単位体、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラオール、1, 4-サルビタン、ペンタエリストール、ジペンタエリストール、トリペンタエリストール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の三価以上の多価アルコール単量体等が挙げられる。

【0033】酸成分としては、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した二価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルトリノレイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシ）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸エンボール三量体酸、これら酸の無水物等の三価以上の多価カルボン酸単量体等が挙げられる。

【0034】本発明で用いられる顔料としては以下のものが用いられる。黒色顔料としては、カーボンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック等のアジン系色素、金属塩アゾ色素、金属酸化物、複合金属酸化物が挙げられる。黄色顔料としては、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエロー-S、ハンザイエロー-G、ハンザイエロー-10G、ベンジジンイエロー-GR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエロー-NCG、タートラジンレーキが挙げられる。橙色顔料としては、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGKが挙げられる。赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bが挙げられる。紫色顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキが挙げられる。青色顔料としては、コバルトブルー、アルカリブルー、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBCが挙げられる。緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ等がある。これらは、1種または2種以上を使用することができる。

【0035】また、本発明におけるトナーには定着時のオフセット防止のために離型剤を内添することも可能である。離型剤としては、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックスなどの天然ワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、サゾールワックス、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキルリン酸エステルなどがある。これらは、結着樹脂および定着ローラー表面材質により選択される。これら離型剤の融点は65〜90℃であることが好ましい。この範囲より低い場合には、トナーの保存時のブロッキングが発生しやすくなり、この範囲より高い場合には定着ローラー温度が低い領域でオフセットが発生しやすくなる場合がある。

【0036】本発明で用いられる荷電制御剤は、トナーに配合（内添）、又はトナーと混合（外添）して用いることができる。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスを更に安定したものとすることが可能である。正極性としては、ニグロシン及び四級アンモニウム塩、イミダゾール金属錯体や塩

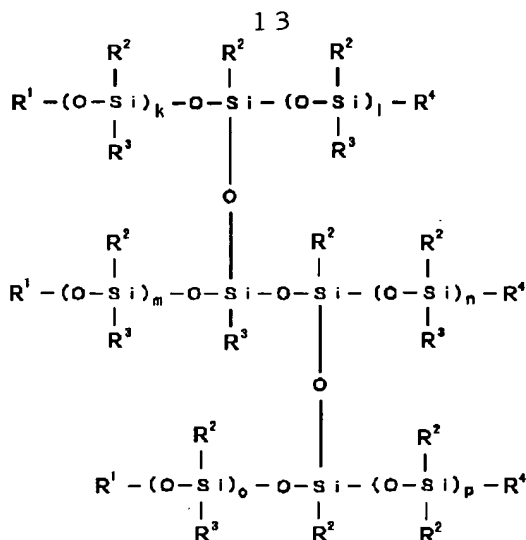
類を、単独であるいは2種類以上組合わせて用いることができる。また、負極性としては、サリチル酸金属錯体や塩類、有機ホウ素塩類、カリックスアレン系化合物、クロムや鉄を主成分とした含金属アゾ化合物などが用いられる。

【0037】本発明で使用される磁性キャリアとしては、従来公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉、マグネタイト粉の如き磁性粒子あるいはこれら磁性粒子の表面を樹脂で処理したもの、あるいは磁性粒子が樹脂中に分散されている磁性粒子分散樹脂粒子等が挙げられる。これら磁性キャリアの平均粒径は35〜80 μ mが良い。これらの中で、磁性粒子の表面にシリコン樹脂層を設けたもの或いはカーボンブラックを含むシリコン樹脂層を設けたものが、耐スベント性に最も優れている。

【0038】コート層を形成する樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、アクリル（例えばポリメチルメタクリレート）、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン等のポリビニル及びポリビニリデン系樹脂；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等の弗素樹脂；ポリアミド；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；尿素-ホルムアルデヒド樹脂等のアミノ樹脂；エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

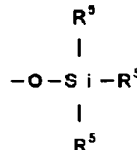
【0039】シリコン樹脂としては、従来から知られているいずれのシリコン樹脂であってもよく、下記式で示されるオルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコンおよびアルキド、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどで変成したシリコン樹脂が挙げられる。

【化1】



上記式中R¹は水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基またはフェニル基、R²およびR³は水素基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素原子数2～4のアリケニル基、炭素原子数2～4のアルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エチレンオキシド基、グリシジル基または下記式で示される基である。

【化2】



上記式中R⁴、R⁵はヒドロキシ基、カルボキシル基、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、炭素原子数2～4のアルケニル基、炭素原子数2～4のアルケニルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基、k、l、m、n、o、pは1以上の整数を示す。上記各置換基は未置換のものほか、例えばアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、アルキル基、フェニル基、エチレンオキサイド基、グリシジル基、ハロゲン原子のような置換基を有してもよい。

【0040】また、コート層にカーボンブラックを含ませることによって、所望のキャリアの電気抵抗を得ることができる。本発明で使用されるカーボンブラックとしては、例えばファーンズブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのすべてのカーボンブラックが使用できる。この中でも特にファーンズブラックとアセチレンブラックの混合物を用いることにより、少量の添加で効果的に導電性の調整が可能で、更にコート層の耐摩耗性に優れたキャリアを得ることが可能となった。これらのカーボンブラックは、粒径0.01～10μm程度のものが好ましく、被覆樹脂100重量部に対して2～30重量部添加されることが好ましく、さらには5～20重量部が好ましい。

【0041】また、キャリア被覆層中には核体粒子との接着性を向上させたり導電性付与剤の分散性を向上させる目的でシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を添加しても良い。本発明で用いられるシランカップリング剤としては、下記一般式で示される化合物である。

【化3】YRSiX₃

但し、Xはけい素原子に結合している加水分解基でクロル基、アルコキシ基、アセトキシ基、アルキルアミノ基、プロペノキシ基などがある。Yは有機マトリックスと反応する有機官能基でビニル基、メタクリル基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基などがある。Rは炭素数1～20のアルキル基またはアルケレン基である。

【0042】このシランカップリング剤の中でも、特に負帯電性を有する現像剤を得るにはYにアミノ基を有するアミノシランカップリング剤が好ましく、正帯電性を有する現像剤を得るにはYにエポキシ基を有するエポキシシランカップリング剤が好ましい。

【0043】コート層の形成法としては、従来と同様、キャリア核体粒子の表面にコート層形成液を噴霧法、浸漬法等の手段で塗布すればよい。コート層の厚さは0.1～20μmが好ましい。

【0044】本発明に係る二成分現像剤を作製する方法の一例としては、先ず、前述した結着樹脂、着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、滑剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分に混合した後、バッチ式の2本ロール、バンバリーミキサーや連続式の2軸押し機、例えば神戸製鋼所社製KTK型2軸押し機、東芝機械社製TEM型2軸押し機、CKK社製2軸押し機、池貝鉄工社製PCM型2軸押し機、栗本鉄工所社製KEX型2軸押し機や、連続式の1軸混練機、例えばブッス社製コニーダ等の熱混練機を用いて構成材料を良く混練し、冷却後、ハンマーミル等を用いて粗粉碎する。また、カラートナーの場合、顔料の分散を向上させる目的で、結着樹脂の一部と顔料を予め熔融混練して得られるマスターバッチを着色剤として使用することが一般的である。更に、これら粗粉碎物をジェット気流を用いた微粉碎機や機械式粉碎機を単独に用いて或いは併用して微粉碎し、旋回気流を用いた分級機やコアンダ効果を用いた分級機により所定の粒度に分級する。更に、流動性付与剤とヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、250メッシュ以上の篩を通過させ、粗大粒子、凝集粒子を除去する。

【0045】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これらは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

50 【0046】

15

16

実施例1

結着樹脂	ポリエステル樹脂	100部
着色剤	カーボンブラック	10部
帯電制御剤	含Crアゾ化合物	5部
離型剤	カルナウバワックス	5部

上記原材料をミキサーで十分に混合した後、2軸押し出し機により混練物温度120℃で熔融混練した。混練物を圧延冷却後カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、旋回式風力分級装置を用いて、5μm以下が15.0個数%、D25/D75=0.6

3、重量平均粒径の2倍径以上が4.3体積%の粒度分*

スチレン-ブチルアクリレート樹脂	100部
トルエン	100部
カーボンブラック	10部

上記混合物をホモミキサーで20分間分散し、コート層形成液を調整した。このコート層形成液を流動床型コーティング装置を用いて、粒径80μmの球状マグネタイト1000部の表面にコーティングして磁性キャリアAを得た。

【0047】このキャリアA97部とトナーA3部を混合し、二成分現像剤Aを得た。

【0048】次に、リコー製imagio DA505にて、耐久性の評価を150万枚前後の解像度と地肌汚れて評価した。ホタルは、初期画像で評価した。また、環境安定性は、画像濃度の変動で評価した。結果を表

*布に分級した。さらに、母体着色粒子20kgに対して、平均粒径0.3μmの疎水性シリカ200gを添加して、羽根周速V=20(m/sec)、攪拌混合時間T=100(sec)、V・T/M=100の条件で攪拌混合を行ない、トナーAを得た。

※1、表2、表3に示した。尚、評価の指標は、以下の通りとした。

◎：特に優れている、○：良好、△：やや不良、×：不良

解像度は、縦線、横線がそれぞれ1mmあたり2.0、2.2、2.5、2.8、3.2、3.6、4.0、4.5、5.0、5.6、6.3、7.1本の線が等間隔に並んでいる線画像に対して、複写画像が線間をどこまで忠実に再現できているかを評価する。即ち再現できている1mmあたりの本数が解像度になる。

【0049】

実施例2

シリコーン樹脂（オルガノストレートシリコーン）	100部
トルエン	100部
γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン	6部
カーボンブラック	10部

磁性キャリアのコート層を上記の原材料に変更した以外は、実施例1と同様の方法で磁性キャリアBと二成分現像剤Bを作成し、実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表3に示した。

【0050】実施例3

流動性付与剤を平均粒径0.3μmの疎水性シリカ単独★

★から、平均粒径0.3μmの疎水性シリカ100gと平均粒径0.3μmの疎水性チタン100gとの併用に変更した以外は、実施例2と同様の方法でトナーBと二成分現像剤Cを作成し、実施例2と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表3に示した。

【0051】

実施例4

結着樹脂	ポリエステル樹脂	93.5部
着色剤	C.I.ピグメントイエロー	3.5部
帯電制御剤	サリチル酸亜鉛剤	3.5部

上記原材料をミキサーで十分に混合した後、2軸押し出し機により混練物温度120℃で熔融混練した。混練物を圧延冷却後カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、旋回式風力分級装置を用いて、5μm以下が13.0個数%、D25/D75=0.65、重量平均粒径の2倍径以上が3体積%の粒度分布に分級した。さらに、母体着色粒子20kgに対して、平均粒径0.3μmの疎水性シリカ200gを添加して、羽根周速V=20(m/sec)、攪拌混合時間T=1☆

☆00(sec)、V・T/M=100の条件で攪拌混合を行ない、イエロートナーCを得た。次に、C.I.ピグメントイエローをローダミン系顔料3.5部に変更して、マゼンタトナーCを得た。更に、C.I.ピグメントイエローをフタロシアニン顔料3.5部に変更して、シアントナーCを得た。更に、C.I.ピグメントイエローをカーボンブラック顔料3.5部に変更して、ブラックトナーCを得た。

スチレン-ブチルアクリレート樹脂	100部
------------------	------

17

トルエン

上記混合物をホモミキサーで20分間分散し、コート層形成液を調整した。このコート層形成液を流動床型コーティング装置を用いて、粒径 $50\mu\text{m}$ の球状マグネタイト1000部の表面にコーティングして磁性キャリアCを得た。

【0052】このキャリアC97部とトナーC5部を混合し、二成分現像剤Dを得た。

【0053】IBM3170にて、耐久性の評価を15*

実施例5

シリコン樹脂(オルガノストレートシリコン)

100部

トルエン

100部

γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン 6部

磁性キャリアのコート層を上記の原材料に変更した以外は、実施例4と同様の方法で磁性キャリアDと二成分現像剤Eを作成し、実施例4と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表3に示す。その後、実施例3と同様の方法で二成分現像剤を作成し、実施例4と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表4に示した。

【0055】実施例6

※20 【0056】

実施例7

シリコン樹脂(オルガノストレートシリコン)

100部

トルエン

100部

γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン 6部

カーボンブラック

10部

ブラック現像剤用の磁性キャリアのコート層を上記の原材料に変更した以外は、実施例6と同様の方法で磁性キャリアEと二成分現像剤Gを作成し、実施例6と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表4に示した。

【0057】比較例1

分級条件を変更し、 $5\mu\text{m}$ 以下が23.5個数%、 $D_{25}/D_{75}=0.65$ 、重量平均粒径の2倍径以上が1.7体積%の粒度分布に分類した以外は実施例1と同様の方法で、トナーEと二成分現像剤Hを作成し、実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表3に示した。

【0058】比較例2

分級条件を変更し、 $5\mu\text{m}$ 以下が10.34個数%、 $D_{25}/D_{75}=0.59$ 、重量平均粒径の2倍径以上0.7体積%の粒度分布に分類した以外は実施例1と同様の方法で、トナーFと二成分現像剤Iを作成し、実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表3に示した。

【0059】比較例3

分級条件を変更し、 $5\mu\text{m}$ 以下が14.6個数%、 $D_{25}/D_{75}=0.72$ 、重量平均粒径の2倍径以上8.1体積%の粒度分布に分類した以外は実施例1と同様の方法でトナーGと二成分現像剤Jを作成し、実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表3に示した。

★50

18

100部

*0万枚前後の解像度と地肌汚れで評価した。ホタルは、初期画像で評価した。また、環境安定性は、画像濃度の変動で評価した。更に色汚れの評価を実施した。結果を表1、表2、表4に示した。尚、評価の指標は、以下の通りとした。

◎：特に優れている、○：良好、△：やや不良、×：不良

【0054】

※流動性付与剤を平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の疎水性シリカ単独から、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の疎水性シリカ100gと平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の疎水性チタン100gとの併用に変更した以外は、実施例5と同様の方法でトナーDと二成分現像剤Fを作成し、実施例5と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表4に示した。

★【0060】比較例4

羽根周速 $V=30(\text{m}/\text{sec})$ 、攪拌混合時間 $T=150(\text{sec})$ 、 $V \cdot T/M=225$ の条件で攪拌混合する以外は実施例1と同様な方法でトナーHと二成分現像剤Kを作成し、実施例1と同様な評価を行なった。結果を表1、表2、表3に示した。

【0061】比較例5

羽根周速 $V=8(\text{m}/\text{sec})$ 、攪拌混合時間 $T=100(\text{sec})$ 、 $V \cdot T/M=40$ の条件で攪拌混合した以外は実施例1と同様な方法でトナーHと二成分現像剤Kを作成し、実施例1と同様な評価を行なった。結果を表1、表2、表3に示した。

【0062】比較例6

分級条件を変更し、 $5\mu\text{m}$ 以下が23.5個数%、 $D_{25}/D_{75}=0.65$ 、重量平均粒径の2倍径以上が1.7体積%の粒度分布に分類した以外は実施例5と同様の方法でトナーJと二成分現像剤Mを作成し、実施例5と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表4に示した。

【0063】比較例7

分級条件を変更し、 $5\mu\text{m}$ 以下が10.34個数%、 $D_{25}/D_{75}=0.59$ 、重量平均粒径の2倍径以上0.7体積%の粒度分布に分類した以外は実施例5と同様の方法で、トナーKと二成分現像剤Nを作成し、実施例5と同様の評価を行なった。結果を表1、表2、表4

に示した。

【0064】比較例8

分級条件を変更し、5 μ m以下が14.6個数%、D25/D75=0.72、重量平均粒径の2倍以上が8.1体積%の粒度分布に分級した以外は実施例5と同様の方法でトナーLと二成分現像剤Oを作成し、実施例5と同様な評価を行なった。結果を表1、表4に示した。

【0065】比較例9

羽根周速V=30(m/sec)、攪拌混合時間T=1050(sec)、V・T/M=225の条件で攪拌混合*

比較例11

シリコン樹脂(オルガノストレートシリコン) 100部
トルエン 100部
 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン 6部
カーボンブラック 10部

ブラック現像剤用以外の磁性キャリアのコート層を上記の原材料に変更した以外は実施例7と同様の方法で磁性キャリアFと二成分現像剤Rを作成し、実施例7と同様※

*した以外は、実施例5と同様な方法で、トナーMと二成分現像剤Pを作成し、実施例5と同様な評価を行なった。結果を表1、表2、表4に示した。

【0066】比較例10

羽根周速V=8(m/sec)、攪拌混合時間T=100(sec)、V・T/M=40の条件で攪拌混合した以外は実施例5と同様な方法でトナーNと二成分現像剤Qを作成し、実施例5と同様な評価を行なった。結果を表1、表2、表4に示した。

【0067】

※な評価を行なった。結果を表1、表2、表4に示した。

【0068】

【表1】

	重量平均粒径(μ m)	5 μ m以下の個数%	D25/D75	重量平均粒径の2倍以上の体積%	500 μ m以上残留物円形度	500 μ m以上残留物重量(mg/100g)	キャリアコート層の構成	キャリアの平均粒径	流動性付与剤
実施例1	9.93	15	0.63	4.3	0.93	1	St-BA樹脂とカーボンブラック	80	疎水性シリカ
実施例2	9.93	15	0.63	4.3	0.93	1	シリコン樹脂とカーボンブラック	80	疎水性シリカ
実施例3	9.93	15	0.63	4.3	0.93	1	シリコン樹脂とカーボンブラック	80	疎水性シリカと疎水性タン
実施例4	9	13	0.65	3	0.97	3	St-BA樹脂	50	疎水性シリカ
実施例5	9	13	0.65	3	0.97	3	シリコン樹脂	50	疎水性シリカ
実施例6	9	13	0.65	3	0.97	3	シリコン樹脂	50	疎水性シリカと疎水性タン
実施例7	9	13	0.65	3	0.97	3	ブラック現像剤のみシリコン樹脂とカーボンブラック	50	疎水性シリカと疎水性タン

【表2】

	重量 平均 粒径 (μm)	5 μm 以下 の個数%	D25/D75	重量平均 粒径の2倍 以上の体積%	500 μm 以上 残留物 円形度	500 μm 以上 残留物重量 (mg/100g)	キヤリアコート層 の構成	キヤリアの 平均 粒径	流動性 付与剤
比較例1	8.51	23.5	0.65	4.3	0.93	1	St-BA樹脂と カーボンブラック	80	疎水性シリカ
比較例2	10.34	15	0.69	0.7	0.93	6	St-BA樹脂と カーボンブラック	80	疎水性シリカ
比較例3	10.01	14.6	0.72	8.1	0.93	9	St-BA樹脂と カーボンブラック	80	疎水性シリカ
比較例4	9.93	15	0.63	4.3	0.98	15	St-BA樹脂と カーボンブラック	80	疎水性シリカ
比較例5	9.93	15	0.63	4.3	0.96	33	St-BA樹脂と カーボンブラック	80	疎水性シリカ
比較例6	8.51	23.5	0.66	4.3	0.93	1	シリコン樹脂	50	疎水性シリカと 疎水性チタン
比較例7	10.34	15	0.69	0.7	0.93	6	シリコン樹脂	50	疎水性シリカと 疎水性チタン
比較例8	10.01	14.6	0.72	8.1	0.93	9	シリコン樹脂	50	疎水性シリカと 疎水性チタン
比較例9	9	13	0.65	3	0.98	15	シリコン樹脂	50	疎水性シリカと 疎水性チタン
比較例 10	9	13	0.65	3	0.96	33	シリコン樹脂	50	疎水性シリカと 疎水性チタン
比較例 11	9	13	0.65	3	0.97	3	シリコン樹脂と カーボンブラック	50	疎水性シリカと 疎水性チタン

【表3】

	初 期			150万枚		環境 安定性
	解像度	地肌 汚れ	ホタル	解像度	地肌 汚れ	
実施例1	○	◎	◎	○	○	○
実施例2	○	◎	◎	○	◎	○
実施例3	○	◎	◎	○	◎	◎
比較例1	◎	○	◎	×	×	○
比較例2	△	△	○	×	×	○
比較例3	△	◎	○	×	○	○
比較例4	○	◎	△	△	○	○
比較例5	○	◎	×	△	○	○

【表4】

	初 期				150万枚		環境 安定性
	解像度	地肌 汚れ	ホタル	色汚れ	解像度	地肌 汚れ	
実施例4	○	◎	◎	◎	○	○	○
実施例5	○	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例6	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例7	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
比較例7	◎	○	◎	◎	×	×	◎
比較例8	△	△	○	◎	×	×	◎
比較例9	△	◎	○	◎	×	○	◎
比較例10	○	◎	△	◎	△	○	◎
比較例11	○	◎	×	◎	△	○	◎
比較例12	○	◎	◎	×	○	○	◎

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、高寿命であり、かつトナー凝集物が発生せず、更にはホタル、白抜けと呼ばれる画像欠陥のない二成分現像剤を提供することができる。また、本発明によれば、更なる高寿命化が可能な二成分現像剤を提供することができる。また、本発明によ

*れば、環境安定性・画像濃度安定性に優れた二成分現像剤を提供することができる。また、本発明によれば、上記二成分現像剤を有する画像形成方法及びフルカラー画像形成方法を提供することができる。また、本発明によれば、上記二成分現像剤の製造方法を提供することがで

【図面の簡単な説明】

【図1】5 μ m以下の粒子が17個数%の場合の代表的な個数粒度分布を示す図である。

【図2】5 μ m以下の粒子が17個数%の場合の代表的な重量粒度分布を示す図である。

【図3】5 μ m以下の粒子が60個数%の場合の代表的な個数粒度分布を示す図である。

【図4】5 μ m以下の粒子が60個数%の場合の代表的な重量粒度分布を示す図である。

【図5】本発明の代表的な個数粒度分布を示す図である。 10

【図6】本発明の代表的な重量粒度分布を示す図である。

【図7】500メッシュで篩った後の通過物のSEM写真($\times 500$)を表わした図である。

【図8】500メッシュで篩った後の残留物のSEM写真($\times 500$)を表わした図である。

【図9】本発明の代表的なフルカラー画像形成方法に用いる装置説明図である。

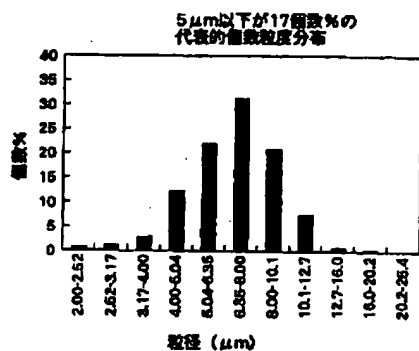
【図10】本発明の代表的なフルカラー画像形成方法に 20
用いる装置説明図である。

【符号の説明】

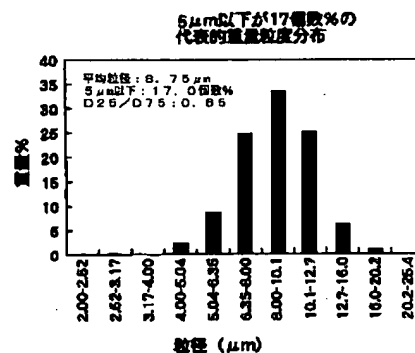
- 1 給紙トレイ
- 2 加圧ローラー
- 3 定着ローラー
- 4 スキャナー
- 5 スキャナー
- 6 現像ユニット
- 7 ミラー
- 8 防塵ガラス
- 9 レンズ
- 10 チャージャー
- 11 レンズ
- 12 レンズ
- 13 基板
- 14 レンズ
- 15 ミラー

- 16 クリーニングユニット
- 17 ブラシ
- 18 手差し給紙台
- 19 中間転写体
- 20 感光体ドラム
- 21 レジストローラー
- 22 ローラー
- 23 中間転写チャージャー
- 24 紙転写チャージャー
- 25 クリーニングユニット
- 26 搬送ベルト
- 51 給紙トレイ
- 52 加圧ローラー
- 53 定着ローラー
- 54 スキャナー
- 55 スキャナー
- 56 現像ユニット
- 57 ミラー
- 58 防塵ガラス
- 59 レンズ
- 60 チャージャー
- 61 レンズ
- 62 レンズ
- 63 基板
- 64 レンズ
- 65 ミラー
- 66 クリーニングユニット
- 67 ブラシ
- 68 手差し給紙台
- 30 69 中間転写体
- 70 感光体ドラム
- 71 レジストローラー
- 72 ローラー
- 73 中間転写チャージャー
- 74 紙転写チャージャー
- 75 クリーニングユニット
- 76 搬送ベルト

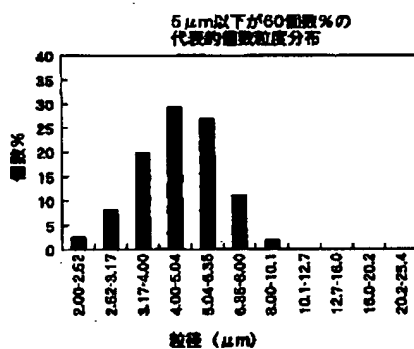
【図1】



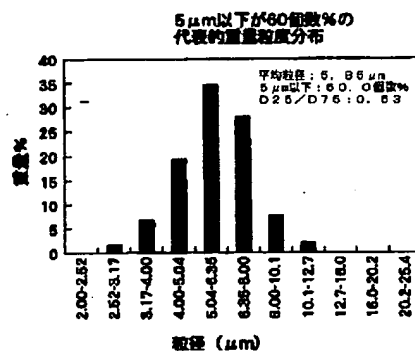
【図2】



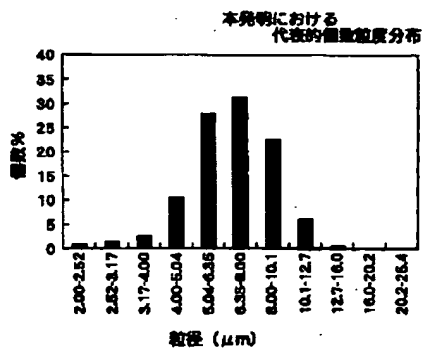
【図3】



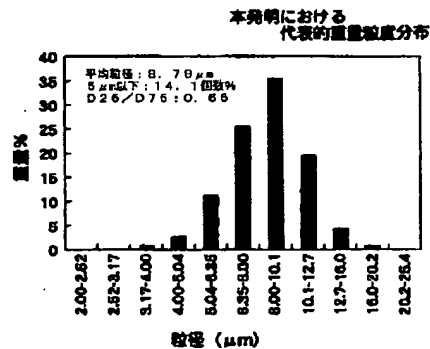
【図4】



【図5】



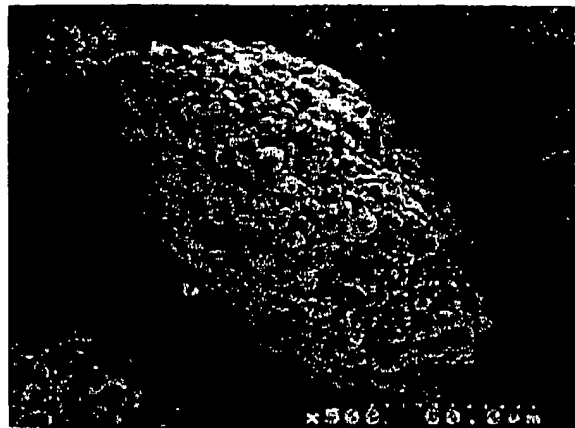
【図6】



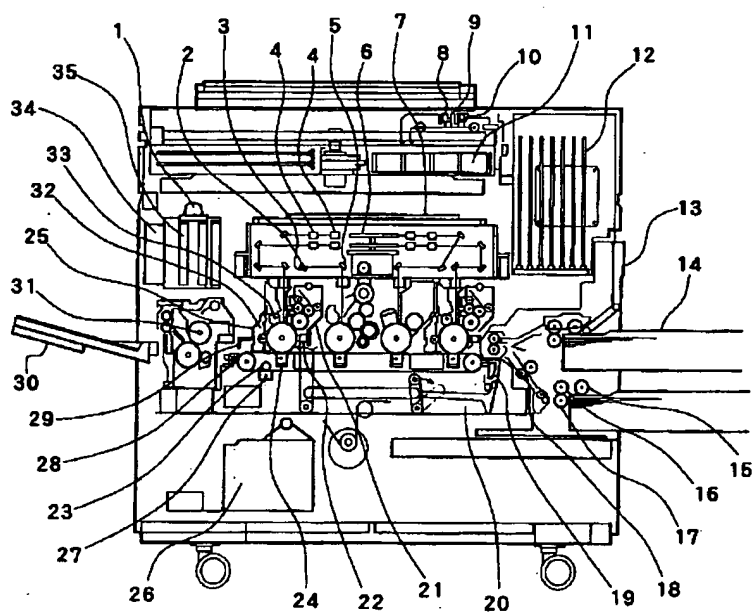
【図7】



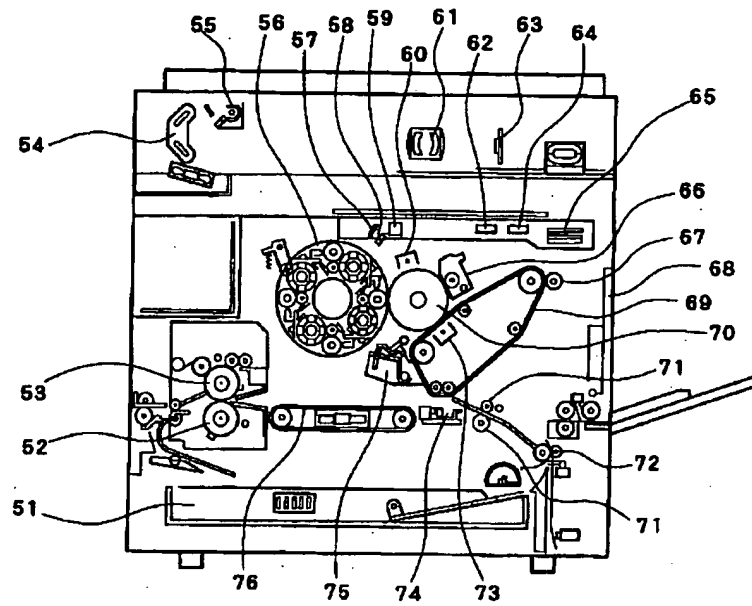
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
G 0 3 G 9/113

識別記号

F I
G 0 3 G 9/10

ターム(参考)

3 5 2
3 6 1

(72)発明者 加藤 光輝
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 黒田 昇
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 中村 靖
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 伊藤 良一
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 上原 賢一
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 杉山 祥弘
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 宮元 聡
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 内野倉 理
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AA15 AA21 AB10 BA06
BA07 CA12 CB07 CB13 CB18
EA05 FA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.